

Helsinki 24.5.2004

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T



REC'D 16 JUN 2004

WIPO

PCT

Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patentihakemus nro
Patent application no

20030612

Tekemispäivä
Filing date

23.04.2003

Kansainvälinen luokka
International class

B01D

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä metallurgisessa prosessissa syntyvän jätemateriaalin
käsittelyseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä
Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä,
patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the
description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent
Office.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Markkula Tehikoski
Markkula Tehikoski
Äpulaistarkastaja

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

*Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001
Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.*

*The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No.
1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and
Registration of Finland.*

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

MENETELMÄ METALLURGISSA PROSESSISSA SYNTYVÄN JÄTEMATERIAALIN KÄSITTELEMISEKSI

Keksintö kohdistuu menetelmään metallurgisessa teollisuudessa syntyvän hienojakoisen jätemateriaalin suodattuvuuden ja pesutuloksen parantamiseksi. Menetelmän mukaisesti ensimmäiseen jätesakkaan lisätään ennen suodatusta jotain toista hienojakoista kiintoainetta, jota myös poistetaan prosessista, ja joka pysyy stabiilina samoissa olosuhteissa kuin ensimmäinenkin jätesakka.

Jätteeksi poistettavasta niukkaliukoisesta sakasta pitää neste poistaa mahdollisimman hyvin jo ensinnäkin jätemääränpitämiseksi pienenä. Kiintoaineessa mukana oleva neste saattaa sisältää arvoaineita, joiden talteenottaminen on taloudellisesti perusteltua. Lisäksi on erityisen tärkeää, että nesteeseen (=sakkaan jäävä kosteus) jäävien ympäristön kannalta haitallisten aineiden pitoisuudet ja määrät ovat mahdollisimman pienet. Nämä haitalliset aineet joko kulkeutuvat jätealueelle tai ne on useimmissa tapauksissa erikseen saatettava liukanemattomaan muotoon usein kalliilla erillisellä käsittelyvaiheella. Erityisesti, kun kyseessä on hienojakoinen liete, lietten suodattuvuus on usein heikko. Suodattuvuutta on yleisesti parannettu käyttämällä esimerkiksi flokkulantteja, jotka ovat yleensä jotain orgaanisia yhdisteitä. Eräs tapa parantaa hienojakoisen materiaalin suodatusta on saostaa ensin esimerkiksi saostusrummun tai -nauhan pinnalle kerros piimaata tai jotain siitä muodostettua yhdistettä. Tällaista on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 5,223,153, jossa poistetaan raudan hydroksideja vedestä kalsiumsilikaattiapuaineen avulla. Kalsiumsilikaatti otetaan ainakin osittain talteen suodatuksen jälkeen.

Kun kysymys on metallurgisessa teollisuudessa syntyvästä jätemateriaalista, ei ole kannattavaa käyttää suodatuksen apuaineita, jotka pitää ottaa talteen suodatuksen jälkeen.

Tämän keksinnön mukaisesti on nyt todettu, että metallurgisessa teollisuudessa syntyvän, ensimmäisen hienojakoisen jätemateriaalin suodattuvutta voidaan parantaa sekoittamalla jätemateriaaliin ennen suodatusvaihetta ainakin yhtä toista hienojakoista jätemateriaalia, joka pysyy

5 stabiilina samanlaisissa olosuhteissa kuin ensimmäinenkin jätemateriaali. On edullista, että toisen jätemateriaalin raekoko on suurempi kuin ensimmäisen jätemateriaalin raekoko, ja/tai jätemateriaalien raemuodot eroavat selvästi toisistaan ja/tai materiaalit ovat pintavaraukseltaan vastakkaismerkkisiä.

10 Menetelmälle on eduksi, että suuremman raekoon omaavan jätemateriaalin määrä on 5 – 50 % pienemmän raekoon omaavaan materiaaliin määrästä.

Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät esille oheisista vaatimuksista.

15 Keksinnön mukaista ratkaisua voidaan soveltaa esimerkiksi sinkin hydro-metallurgisen valmistuksen yhteydessä syntyvien, prosessista poistettavien sakkujen käsittelyssä. Tässä yhteydessä ensimmäisellä jätemateriaalilla tarkoitetaan rautasakkaa ja toisella jätemateriaalilla kipsisakkaa. Keksintö ei ole kuitenkaan rajoitettu sinkin valmistukseen, vaan menetelmää voidaan

20 käyttää myös muiden jätemateriaalien yhdistämisessä niiden suodattuvuuden ja pesutuloksen parantamiseksi, mikäli ne ovat stabiileja samoissa olosuhteissa. Siten menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi metallihydroksidisakkujen ja kipsisakan, mutta myös muiden raekooltaan ja -muodoltaan eroavien ja/tai polaarisia ryhmiä sisältävien metallurgisessa teollisuudessa

25 syntyvien sakkujen suodattamisessa.

Sulfidinen sinkkirikaste käsittää merkittävän määrän rautaa, ja tämä poistetaan prosessista joko götiittinä, jarosiittina tai hematiittina. Prosessivaiheisiin kuuluu sinkin liuottaminen rikasteesta tai pasutteesta, ja raudan saostus halutussa muodossa. Sinkkisulfaattiliuos johdetaan liuospuhdistuksen kautta sinkin elektrolyyttiseen talteenottoon. Kiintoaineen kulun kannalta prosessin viimeisenä vaiheena on raudan saostus, jolloin liete, joka

sisältää kiintoaineessa olevaa rautaa ja sinkkisulfaattipitoisen liuoksen, johdetaan suodatuukseen.

Erityisesti jarosiittisakka on hyvin hienojakoista, sen raekoko vaihtelee 5-25 5 μm :n välillä riippuen jarosiittilaadusta ja sen suodattuvuus ja erityisesti pesutulos on heikko. Jarosiittisakka muodostuu pallomaisista kiteistä. Kun sakka jää kosteaksi, se tarkoittaa, että siihen jää kosteuden mukana myös vesiliukoisia metalleja kuten juuri sinkkiä kadmiumia ja rautaa sekä lisäksi rikkihappoa. Sinkin määrä halutaan saada mahdollisimman alhaiseksi 10 prosessin tuottavuuden vuoksi ja kadmium on haitallinen aine jätteessä, mutta myös rauta on myös saostettava ja hoppo neutraloitava ennen jätealueelle johtamista. Sakkaa pestään vedellä suodatuksen aikana, mutta siitä huolimatta sakkaan jää yleensä pieni määrä metalleja. On kuitenkin selvää, että sakkaan jääneet metallijäämät käsitellään liukene mattomiksi 15 ennen sakan johtamista varastoalueelle. Vesiliukoisten metallien neutraloinnissa käytetään apuaineena esimerkiksi hydroksidia, kuten natriumhydroksidia, ja tämän jälkeen metallit saostetaan sulfidiyhdisteellä liukene mattomiksi sulfidiyhdisteiksi. Neutraloinnin apuaineen hinta muodostaa merkittävän osan jätemateriaaliksi menevän rautasakan käsitellykustan- 20 nuksista, joten sakassa olevien liukoisten metallien neutralointi- ja sulfidointi- käsitelyn kustannukset alenevat oleellisesti, kun rautasakan suodattuvuus ja pesutulos saadaan paranemaan.

Rautasakan, erityisesti jarosiittisakan, suodattuvuus paranee jonkin verran, 25 kun sille suoritetaan vaahdotus rikkirikasteen erottamiseksi sakasta. Rikkirikasteen erotus rautasakasta varmistaa, että rautasakassa ei tapahdu mitään ei-haluttuja muutoksia varastoinnin aikana rikin ja raudan mahdolisten reaktoiden tuloksena. Rikkirikaste ei siis välttämättä pysy stabiilina samanlaississa olosuhteissa kuin rautasakka.

30 30

Elektrolyysiin menevässä sinkkisulfaattiliuoksessa on yleensä mukana myös jonkin verran magnesiumia. Magnesium ei aiheuta sinkkipitoisen raaka-

aineen liuotuksessa ongelmia eikä myöskään liuospuhdistuksessa. Elektrolyysisissä magnesium kuitenkin lisää voimakkaasti energian kulutusta ja laskee liuoksen sinkkipitoisuutta, mikä nostaa liuoskiertoja ja lisää höyrykulutusta liuospuhdistuksessa. Optimaalisen Mg-tason saavuttamiseksi Mg-tasoa säädetään ajamalla osa rautasakan suotimien suodoksista magnesiuminpoistoon.

Mg-poisto perustuu metallien hydroksidisaostukseen, jolloin käytetään esimerkiksi kalsiumhydroksidia neutralointiaineena. Periaatteena on ottaa osa rautasakan suodoksesta sivuvirtaan, neutraloida tämän liuoksen sisältämä vapaa rikkihappo ja saostaa pääosa liuoksen metalleista magnesiumia lukuun ottamatta kipsi-hydroksidisakkana. Magnesiumin poisto kierrosta tapahtuu johtamalla Mg-pitoinen liuos ensin vesien käsittelyyn ja poistamalla sen jälkeen liuos pois sinkkiprosessista. Kipsi-hydroksidisakan metallihydroksidit liuotetaan paluuhappoon, joka johdetaan sinkin raaka-aineen liuotukseen, ja liuotusjäännöksenä syntvä kipsisakka on jätesakkaa. Kipsisakan keskimääräinen raekoko on vähintään kaksinkertainen rautasakan raekokoon nähden ja syntvät kiteet ovat neulasmaisia. Kipsisakka pysyy stabiilina samoissa olosuhteissa kuin sinkin valmistuksen yhteydessä syntvä rautasakkakin, olipa kyseessä götiitti, jarosiitti tai hematiitti.

Nyt on todettu, että yhdistämällä karkeamman raekoon omaava kipsipitoinen jätemateriaali rautapitoiseen jätemateriaaliin ennen suodatusta, yhteisakan suodattuvuus paranee olennaisesti verrattuna aikaisempaan rautasakan suodattuvuuteen. Kysymys on nähtävästi siitä, että kipsisakan neulasmaiset kiteet saavat rautasakan huokoisemmaksi, jolloin suodattuvuus paranee. Kun suodattuvuus paranee, se tarkoittaa myös sitä, että rautasakassa oleva, metalleja sisältävä liuos peseytyy pois entistä paremmin suodatuksen yhteydessä tapahtuvassa vesipesussa, ja sakkaan jäävä kosteus on pääosin vettä. Tämä voi olla mahdollista saada myös eri apuaineiden avulla, mutta ne nostavat joka tapauksessa prosessin kokonaiskustannuksia. On

osoittautunut, että kipsisakan edullinen määrä on 10 – 30 % rautasakan määrästä.

Keksintöä kuvataan tarkemmin vielä oheisen esimerkin avulla.

5

Esimerkki

Suoritettiin tarkastelu, miten tuotantomittakaavassa sinkkiä valmistavan laitoksen jarosiittisakan suodattuvuus muuttui, kun otettiin käytäntöön keksinnön mukainen tapa sekoittaa kahta eri raekoon omaavaa sakkaa 10 keskenään. Tarkasteltavan jakson pituudeksi otettiin puoli vuotta, jolloin satunnaisten vaihteluiden merkitys minimoituu.

Ensimmäisen kolmen kuukauden aikana jarosiittisakan suodatus tapahtui perinteiseen tapaan useammalla nauha-suotimella. Jarosiittisakan raekoko 15 oli luokkaa 3 µm. Kipsisakka suodatettiin joko erikseen, tai jos sen määrä oli vähäinen, sakka lisättiin satunnaisesti yhden suotimen syöttösäiliöön tai suoraan yhdelle nauhasuotimelle.

Seuraavan kolmen kuukauden jakson aikana kipsisakka lisättiin 20 jarosiittisakkaan niin, että sakat ehtivät sekoittua keskenään ennen niiden johtamista nauhasuotimille. Siten kullekin suotimelle tuli tasaisesti myös kipsisakkaa. Suotimien lukumäärä oli edelleen sama kuin ensimmäisessäkin vaiheessa. Lisätyn kipsisakan määrä oli luokkaa 10 - 25% jarosiittisakan määrästä. Kipsisakan raekoko oli luokkaa 15 µm. Suodatuksen jälkeen 25 vesiliukoiset metallit sakat neutraloitiin sodiumhydroksidin avulla ja sulfidoitiin liukanemattomiksi yhdisteiksi. Todettiin, että jälkimmäisellä kolmen kuukauden jaksolla NaOH-kulutus oli laskenut alle puoleen aikaisemmasta. Suodatettavissa sakkamäärissä ja prosessioloosuhteissa ei tarkastelun alaisessa ajanjaksossa tapahtunut muita merkittäviä muutoksia.

30

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä metallurgisessa teollisuudessa syntyvän ensimmäisen hienojakoisen jätemateriaalin suodattuvuuden parantamiseksi, tunnettu siitä että, ensimmäiseen jätemateriaaliin lisätään ennen suodatusta ainakin yhtä toista hienojakoista jätemateriaalia, jonka raekoko on joko suurempi kuin ensimmäisen jätemateriaalin raekoko, ja/tai jonka raemuoto selvästi eroaa ensimmäisen jätemateriaalin raemuodosta, ja/tai jonka pintavaraus on vastakkaismerkkinen kuin ensimmäisen jätemateriaalin, ja jotka materiaalit pysvät stabiileina samanlaisissa olosuhteissa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on sinkin valmistuksen yhteydessä syntvä rautasakka.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on jarosiittisakka.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on götiittisakka.
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on hematiittisakka.
6. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 1 – 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että toinen jätemateriaali on kipsisakka.
7. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 1 – 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lisättävän toisen jätemateriaalin määrä on 5 – 50 % ensimmäisen määrästä.

8. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 2 – 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisättävän toisen jätemateriaalin määrä on 10 – 30 % ensimmäisen määristä.

5 9. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 1 – 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen jätemateriaalin raekoko on luokkaa alle 30 µm.

10 10. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 1 tai 6 – 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisättävän toisen jätemateriaalin raekoko on vähintään kaksinkertainen ensimmäisen jätemateriaalin raekokoon nähden.

15 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on hydroksidisakka.

12. Patenttivaatimusten 1 ja 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toinen jätemateriaali on kipsisakka.

20 13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toisen jätemateriaalin raemuoto on pallomainen ja toisen neulasmainen.

TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään metallurgisessa teollisuudessa syntyvän hienojakoisen jätemateriaalin suodattuvuuden parantamiseksi. Menetelmän 5 mukaisesti ensimmäiseen jätesakkaan lisätään ennen suodatusta jotaain toista hienojakoista kiintoainetta, jota myös poistetaan prosessista, ja joka pysyy stabiilina samoissa olosuhteissa kuin ensimmäinenkin jätemateriaali.